

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 5 月 16 日 (16.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/38519 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 35/46 (74) 代理人: 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.); 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09692
- (22) 国際出願日: 2001 年 11 月 6 日 (06.11.2001) (81) 指定国 (国内): CA, KR, US.
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-340789 2000 年 11 月 8 日 (08.11.2000) JP
- (71) 出願人 および
- (72) 発明者: 福田 勉 (FUKUDA, Tsutomu) [JP/JP]; 福田匡晃 (FUKUDA, Masaaki) [JP/JP]; 〒675-1213 兵庫県加古川市上荘町国包785-1 Hyogo (JP). 福田匡洋 (FUKUDA, Masahiro) [JP/JP]; 〒611-0041 京都府宇治市横島町目川52番地 朝日プラザ向島南105号室 Kyoto (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALUMINUM TITANATE SINTERED OBJECT

(54) 発明の名称: チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法

(57) Abstract: A method for producing an aluminum titanate sintered object, characterized in that a formed product prepared from a raw material mixture which comprises 100 parts by weight of a mixture containing TiO_2 and Al_2O_3 in a proportion (former : latter, weight ratio) of 40 : 60 to 60 : 40 and 1 to 15 parts by weight of an alkali feldspar represented by the chemical formula: $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$ ($0 \leq x \leq 1$) is fired at 1250 to 1700 °. The method allows the production of an aluminum titanate sintered object which retains a small coefficient of thermal expansion inherent in an aluminum titanate sintered object and at the same time has improved mechanical properties and can be used stably at a high temperature.

(57) 要約:

本発明は、 TiO_2 と Al_2O_3 を前者:後者(重量比) = 40 : 60 ~ 60 : 40の割合で含む混合物100重量部に対して、化学式: $(Na_xK_{1-x})AlSi_3O_8$ ($0 \leq x \leq 1$) で表されるアルカリ長石を1 ~ 15重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1250 ~ 1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法を提供するものである。本発明方法によれば、熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を向上させ、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム系焼結体を得ることができる。

WO 02/38519 A1

明 細 書

チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法

技術分野

本発明は、チタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法に関する。

5

背景技術

チタン酸アルミニウム焼結体は、熱膨張係数が小さく、耐食性に優れた焼結体であり、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、鋇鉄などの熔湯用の容器、取り鍋、トコなどの材料として使用した場合に、耐熔融金属湿潤性、耐食性、耐スポーリング性等について優れた特性を発揮する耐熱材料として知られている。

- 10 しかしながら、チタン酸アルミニウム焼結体は、焼結体を構成する結晶粒が異方性であるために、熱膨張に伴って結晶粒子界面に応力によるマイクロクラックが生じ易く、微少クラックや空隙が進行して、機械的強度が低下し易いという欠点がある。

- 15 このため、従来のチタン酸アルミニウム焼結体は、強度が不十分であり、特に、高温下において負荷がかかる用途に用いる場合には、十分な耐用性を発揮することができない。

また、チタン酸アルミニウムは、 1280°C 以下では不安定であり、 $800\sim 1280^{\circ}\text{C}$ 程度の高温下で使用すると TiO_2 と Al_2O_3 に分解し易く、この温度域では継続使用することが難しい。

- 20 チタン酸アルミニウムの焼結性を向上させて熱分解を抑制するために、二酸化珪素等の添加剤を原料に加えて焼成することが行われているが、この場合には、得られる焼結体の耐火度が低下し易く、 1400°C 程度以上の高温で使用可能な耐火度と機械的強度を併せ持ったチタン酸アルミニウム焼結体を得ることはできない。

25

発明の開示

本発明の主な目的は、熱膨張係数が小さく耐食性が良好であるというチタン酸アルミニウム焼結体の本来の特性を維持しつつ、機械的強度を向上させ、且つ高温下においても安定に使用可能なチタン酸アルミニウム系焼結体を提供することである。

本発明者は、上記した如き課題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、二酸化チタンとアルミナからなる原料粉末を焼結させてチタン酸アルミニウム焼結体を得る際に、特定のアルカリ長石を原料粉末中に存在させることによって、Si原子がチタン酸アルミニウム結晶中に固溶して結晶粒の成長が抑制されて緻密な焼結体となり、得られた焼結体は、高い機械的強度と低い膨張係数を兼備し、更に、耐分解性、耐火度等にも優れたものとなることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、下記のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法を提供するものである。

- 10 1. TiO_2 と Al_2O_3 を前者：後者（重量比）＝40：60～60：40の割合で含む混合物100重量部に対して、化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表されるアルカリ長石を1～15重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1250～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。
- 15 2. 成形体の焼成を還元性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。
3. 化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ において、 $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲のアルカリ長石を用いる上記項1又は2に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。
- 20 4. 上記項1～3のいずれかの方法で得られるチタン酸アルミニウム焼結体。

本発明のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法は、 TiO_2 と Al_2O_3 を含む混合物に、化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表されるアルカリ長石を添加したものを原料として用い、これから形成された成形体を、

25 1250～1700℃で焼成する方法である。

原料として用いる TiO_2 及び Al_2O_3 としては、焼成によりチタン酸アルミニウムを合成できる成分であれば特に限定はなく、通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックス等の各種セラミックスの原料として用いられているものの内から適宜選択して用いればよい。特に、

TiO₂としてアナターゼ型TiO₂を用い、Al₂O₃として易焼結アルミナα型を用いる場合には、両成分の反応性が良好であり、短時間に高収率でチタン酸アルミニウムを形成できる。

TiO₂とAl₂O₃の混合割合は、TiO₂:Al₂O₃ (重量比) = 40:60
5 ~60:40程度の範囲とすれば良く、TiO₂:Al₂O₃ (重量比) = 40:60~45:55程度の範囲とすることが好ましい。

添加剤として用いるアルカリ長石は、化学式: (Na_xK_{1-x}) AlSi₃O₈で表されるものであり、式中xは、0 ≤ x ≤ 1である。特に、上記した化学式において、0.1 ≤ x ≤ 1の範囲が好ましく、0.15 ≤ x ≤ 0.85の範囲
10 がより好ましい。この様な範囲のx値を有するアルカリ長石は、チタン酸アルミニウムの生成温度より融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

アルカリ長石の使用量は、TiO₂とAl₂O₃の合計量100重量部に対して、1~15重量部程度とすればよく、4~10重量部程度とすることが好ましい。

15 本発明の方法によれば、TiO₂とAl₂O₃を含む混合物に、上記した特定のアルカリ長石を添加剤として配合し、この混合物を所定の形状に成形し、焼成することによって、チタン酸アルミニウムの粒成長が抑制されて緻密な焼結体を得ることができる。この理由は、焼成によってチタン酸アルミニウムが形成される際に、アルカリ長石中のSiが結晶格子に固溶してAlと置換し、SiはAlより
20 リイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、その結果、結晶が緻密化されることによるものと考えられる。

TiO₂、Al₂O₃及びアルカリ長石を含む原料混合物は、十分に混合し、適当な粒径に粉砕した後、所定の形状に成形すれば良い。

原料混合物の混合・粉砕方法については、特に限定的ではなく常法に従えば良く、例えば、ボールミル、媒体攪拌ミル等を用いて混合・粉砕を行えばよい。
25

原料混合物の粉砕の程度については、特に限定はないが、好ましくは、1 μm程度以下に粉砕すればよい。

原料混合物には、更に、必要に応じて、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、成形方法に応じて、従来から使用されている公知の成分を用い

ればよい。

この様な成形助剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、カルボキシメチルセルロース等のバインダー、ステアリン酸エマルジョン等の離型剤、*n*-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノール等の消泡剤、ジエチルアミン、トリエチルアミン等の解膠剤等を用いることができる。

これらの成形助剤の使用量についても特に限定的ではなく、成形方法に応じて従来と同様の配合量範囲から適宜選択すればよい。例えば、鋳込み成形用の成形助剤としては、 TiO_2 及び Al_2O_3 の合計量100重量部に対して、バインダーを0.4~0.6重量部程度、解膠剤0.5~1.5重量部程度、離型剤（固形分量）を0.2~0.7重量部程度、消泡剤を0.03~0.1重量部程度用いることができる。

原料混合物の成形方法についても特に限定はなく、例えば、プレス成形、シート成形、鋳込み成形、押し出し成形、射出成形、CIP成形等の公知の成形方法を適宜採用すればよい。

焼成温度については、1250~1700℃程度、好ましくは1400~1700℃程度とすればよい。焼成雰囲気については特に限定はなく、通常採用されている空気中等の含酸素雰囲気、還元性雰囲気、不活性雰囲気の何れでも良い。特に、水素雰囲気、一酸化炭素雰囲気、天然ガス雰囲気、LPG雰囲気等の還元性雰囲気中で焼成する場合には、緻密で高強度の焼結体が形成され易い点で有利である。

焼成時間については特に限定はなく、成形体の形状などに応じて、十分に焼結が進行するまで焼成すれば良く、通常は、上記した温度範囲に1~10時間程度維持すればよい。焼成の際の昇温速度及び降温速度についても、特に限定はなく、焼結体にクラックが入らないような条件を適宜設定すればよい。

本発明の方法によって得られる焼結体は、チタン酸アルミニウムの結晶格子にSiが固溶してAlと置換したチタン酸アルミニウム系焼結体であり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値を有する。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して、結晶粒成長が抑制され、微細な結晶粒を有

する焼結体となる。この様な結晶粒の成長が抑制された焼結体は、熱膨張による歪みを緩和するためにクラックを生じる必要が無く、緻密で高い機械的強度を有するものとなる。

- 本発明方法によって得られる焼結体は、このような優れた特徴を有するものであり、高い機械的強度と低熱膨張率を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた耐分解性と高い耐火度を有するものとなる。その結果、数百度から1600℃程度の高温度においても、チタン酸アルミニウムの分解反応が抑制されて安定に使用でき、また、チタン酸アルミニウムの融点である1860℃を遙かに上回るSK40（1920℃）以上の耐火度を有するものとなる。
- また、本発明方法によって得られる焼結体は、熔融金属に対して極めて優れた非濡れ性及び耐食性を示し、その結果、流動する熔融金属に対してこれまでの材料では全く考えられない程の優れた耐エロージョン性を発揮できる。

- 本発明のチタン酸アルミニウム系焼結体は、上記した優れた特性を利用して、例えば、金属用ルツボ、ラドル、トコ等の高融点金属用容器、航空機用ジェットエンジンの高温部用部品、ジェットノズル、各種内燃機関のグロープラグ、シリンダー、ピストンヘッド等の高温部用部品、宇宙船等の外壁用断熱及び遮蔽板等の各種用途に用いることができ、更に、その低膨脹性を利用して、LSI製造工程における印刷加工上の定盤等としても有効に利用できる。

- 以上の通り、本発明の製造方法によって得られるチタン酸アルミニウム系焼結体は、チタン酸アルミニウム本来の低膨脹率を維持した上で、高い機械的強度を有し、耐熱衝撃性も良好である。また、該チタン酸アルミニウム系焼結体は、JIS R 2204に規定される耐火度がSK40（1920℃）以上という非常に高い耐火度を示し、耐分解性も優れ、高温度下でも安定に使用できる。

実施例

- 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

アナターゼ型酸化チタン43.9重量%と易焼結アルミナ α 型56.1重量%からなる混合物100重量部に対して、添加剤としての福島産アルカリ長石（ $(\text{Na}_{0.39}\text{K}_{0.61})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ ）4重量部、解膠剤としてのジエタノールア

ミン 1. 5 重量部、バインダーとしてのポリビニルアルコール 0. 4 重量部、及び水 3 0 重量部を添加して原料混合物を得た。この原料混合物をボールミルに入れて 3 時間攪拌した後、取り出したスラリーを 5 0 時間放置し、その後ルツボ型に鑄込み、2 時間後に取り出して、直径 6 c m、高さ 8 c m の円筒状の成形体を得た。

この成形体を 2 4 時間自然乾燥した後、乾燥機中で 6 0 ℃ 以下の温度で含水率が 1 % 以下になるまで乾燥した。

この成形体を乾燥機から取り出した後、1 3 時間かけて 1 6 0 0 ℃ まで昇温し、1 6 0 0 ℃ で 2 時間焼成した後、放冷した。焼成は、大気雰囲気中で行った。

10 得られた焼結体について、X 線回折パターンから算出した格子定数を下記表 1 に示す。比較として純粋なチタン酸アルミニウムの格子定数についても記載する。

表 1

| | 格子定数 (Å) | | | 真密度 |
|------------|----------|-------|-------|-------|
| | a | b | c | |
| 実施例 1 の焼結体 | 9.423 | 9.626 | 3.586 | 3.713 |
| チタン酸アルミニウム | 9.429 | 9.636 | 3.590 | 3.704 |

15 以上の結果から明らかなように、本発明方法によって得られた焼結体は、全ての結晶軸で格子定数がチタン酸アルミニウムより小さく、S i が置換固溶していることが確認できた。

また、この焼結体と、純粋なチタン酸アルミニウムについて、昇温速度 2 0 ℃ / 分で熱膨張係数を測定した結果を下記表 2 に示し、降温速度 2 0 ℃ / 分で熱膨張係数を測定した結果を下記表 3 に示す。

表 2

| | 温度 ℃ | 熱膨張係数 (%) (昇 温) | |
|----|---------|-----------------|------------|
| | | 実施例 1 の焼結体 | チタン酸アルミニウム |
| 5 | 30 | 0 | 0 |
| | 80 | -0.007 | -0.005 |
| | 130 | -0.016 | -0.011 |
| | 180 | -0.023 | -0.019 |
| | 230 | -0.03 | -0.027 |
| 10 | 280 | -0.036 | -0.034 |
| | 330 | -0.04 | -0.04 |
| | 380 | -0.043 | -0.044 |
| | 430 | -0.045 | -0.048 |
| | 480 | -0.045 | -0.049 |
| 15 | 530 | -0.044 | -0.048 |
| | 580 | -0.041 | -0.046 |
| | 630 | -0.037 | -0.042 |
| | 680 | -0.03 | -0.037 |
| | 730 | -0.02 | -0.032 |
| 20 | 780 | -0.006 | -0.028 |
| | 830 | 0.008 | -0.026 |
| | 880 | 0.022 | -0.023 |
| | 930 | 0.039 | -0.017 |
| | 980 | 0.056 | -0.012 |
| 25 | 1000 | 0.063 | -0.011 |

表 3

| 温度 ℃ | 熱膨張係数 (%) (降 温) | |
|---------|-----------------|------------|
| | 実施例 1 の焼結体 | チタン酸アルミニウム |
| 1000 | 0.019 | -0.072 |
| 980 | 0.004 | -0.085 |
| 930 | -0.029 | -0.112 |
| 880 | -0.063 | -0.131 |
| 830 | -0.099 | -0.146 |
| 780 | -0.137 | -0.159 |
| 730 | -0.174 | -0.173 |
| 680 | -0.21 | -0.187 |
| 630 | -0.241 | -0.192 |
| 580 | -0.246 | -0.184 |
| 530 | -0.233 | -0.17 |
| 480 | -0.216 | -0.155 |
| 430 | -0.196 | -0.138 |
| 380 | -0.177 | -0.121 |
| 330 | -0.155 | -0.101 |
| 280 | -0.132 | -0.081 |
| 230 | -0.108 | -0.06 |
| 180 | -0.082 | -0.037 |
| 130 | -0.056 | -0.011 |
| 80 | -0.027 | 0.018 |
| 50 | -0.003 | 0.038 |

以上の結果から明らかなように、上記した方法で得られる焼結体は、熱膨脹係数が小さく、チタン酸アルミニウム本来の低膨脹性を維持したものであることが判る。

又、実施例1で得られた焼結体について、耐熱衝撃性試験として、1250℃
5 の加熱状態の焼結体を0℃の氷水中に入れる急冷試験と、-25℃の焼結体を1500℃まで急速にガスバーナー加熱する急速加熱試験を行ったところ、焼結体にクラックは発生せず、優れた耐熱衝撃性を示した。

実施例2

10 実施例1で用いたものと同一の原料混合物をボールミルで3時間攪拌して得たスラリーを、120℃で4時間乾燥した後、60MPaの成形圧で120mm×35mm×25mm（厚さ）又は120mm×35mm×20mm（厚さ）（熱間線膨張率測定用）の形状に成形した。

得られた成形体について、下記の焼成パターン1又は焼成パターン2で焼成し
15 た後、放冷してチタン酸アルミニウム系焼結体を得た。

1. 焼成パターン1（1540℃焼成）

| | | | |
|----|------|--------|-------|
| | 0 | ～180℃ | 4時間 |
| | 180 | ～250℃ | 3時間 |
| | 250 | ～450℃ | 3時間 |
| 20 | 450 | ℃ | 3時間保持 |
| | 450 | ～1540℃ | 6時間 |
| | 1540 | ℃ | 2時間保持 |

2. 焼成パターン2（1600℃焼成）

| | | | |
|----|------|--------|-------|
| | 0 | ～180℃ | 4時間 |
| 25 | 180 | ～250℃ | 3時間 |
| | 250 | ～450℃ | 3時間 |
| | 450 | ℃ | 3時間保持 |
| | 450 | ～1600℃ | 6時間 |
| | 1600 | ℃ | 2時間保持 |

得られた各焼結体について、物性値の測定結果を下記表 4 に示す。

表 4

| | | | |
|----|--------------|-----------|-----------|
| 5 | 焼成温度 (℃) | 1 5 4 0 | 1 6 0 0 |
| | 焼成収縮率 (%) | - 9 . 6 3 | - 9 . 5 5 |
| | 見掛気孔率 (%) | 7 . 3 | 5 . 5 |
| | 吸水率 (%) | 2 . 2 | 1 . 7 |
| | 見掛比重 | 3 . 5 6 | 3 . 4 9 |
| 10 | かさ比重 | 3 . 3 0 | 3 . 3 0 |
| | 耐火度 (S K) | 4 0 以上 | 4 0 以上 |
| | 曲げ強さ (M P a) | | |
| | 室温 | 5 0 | 4 0 |
| 15 | 熱間線熱膨張率 (%) | | |
| | 5 0 0 ℃ | - 0 . 0 9 | ± 0 |
| | 7 5 0 ℃ | - 0 . 0 8 | - 0 . 0 2 |
| | 1 0 0 0 ℃ | + 0 . 0 4 | + 0 . 1 0 |

以上の結果から判るように、上記方法で得られた焼結体は、熱膨張率が小さく、
20 高い耐火度を有し、且つ高強度であった。

また、実施例 2 で得られた焼結体についても、実施例 1 と同様にして耐熱衝撃
性試験を行ったところ、クラックは発生せず、優れた耐熱衝撃性を示した。

請求の範囲

1. TiO_2 と Al_2O_3 を前者：後者（重量比）＝40：60～60：40の割合で含む混合物100重量部に対して、化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）で表されるアルカリ長石を1～15重量部配合してなる原料混合物から形成された成形体を、1250～1700℃で焼成することを特徴とするチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。
2. 成形体の焼成を還元性雰囲気中で行うことを特徴とする請求項1に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。
3. 化学式： $(\text{Na}_x\text{K}_{1-x})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ において、 $0.1 \leq x \leq 1$ の範囲のアルカリ長石を用いる請求項1又は2に記載のチタン酸アルミニウム系焼結体の製造方法。
4. 請求項1～3のいずれかの方法で得られるチタン酸アルミニウム焼結体。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09692

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C04B35/46 | | |
|---|--|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C04B35/46-35/50, C04B35/00-35/22 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA, REGISTRY (STN) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 9-10527 A (Kyocera Corporation), | 1, 3, 4 |
| Y | 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. Nos. [0019] to [0022] (Family: none) | 2 |
| Y | JP 7-17764 A (Kawasaki Steel Corporation), 20 January, 1995 (20.01.95), Claims; Par. No. [0014] (Family: none) | 2 |
| A | JP 1-183463 A (Kurosaki Refract Co., Ltd.), 21 July, 1989 (21.07.89), Claims; page 2, lower right column, lines 18 to 20 (Family: none) | 1-4 |
| A | Kunio YOSHIDA, "Kouzan-buttsu no Chishiki to Torihihiki", Zaidan Hojin Tsusho Sangyo Chousa-kai, 07 March, 1992 (07.03.92), pages 392, 429 | 1-4 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 14 November, 2001 (14.11.01) | | Date of mailing of the international search report 27 November, 2001 (27.11.01) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/09692

| | | |
|--|---|------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C04B35/46 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C04B35/46-35/50 C04B35/00-35/22 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA, REGISTRY (STN) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X Y | JP 9-10527 A (京セラ株式会社) 14. 1月. 1997 (14. 01. 97), 特許請求の範囲, 第【0019】-【0022】段落 (ファミリーなし) | 1, 3, 4 2 |
| Y | JP 7-17764 A (川崎製鉄株式会社) 20. 1月. 1995 (20. 01. 95), 特許請求の範囲, 第【0014】段落 (ファミリーなし) | 2 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 14. 11. 01 | 国際調査報告の発送日 27.11.01 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 武重 竜男 | 4 T 9728 |
| | 電話番号 03-3581-1101 | 内線 3463 |

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | |
|---------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 1-183463 A (黒崎窯業株式会社) 21. 7月. 1 989 (21. 07. 89), 特許請求の範囲, 第2頁右下欄第18- 20行 (ファミリーなし) | 1-4 |
| A | 吉田國夫, 「鉱産物の知識と取引」, 財団法人通商産業調査会, 7. 3月. 1992 (07. 03. 92), 第392頁, 第429頁 | 1-4 |